

METHOD FOR PRODUCING PHENOL, METHYL ETHYL KETONE AND ACETONE**Publication number:** JP2001097901**Publication date:** 2001-04-10**Inventor:** POMPETZKI WERNER; OTTO GOERLICH; KLEINLOH WERNER DR**Applicant:** PHENOLCHEMIE VERWALTUNGS GMBH**Classification:**

- international: C07C27/00; C07B61/00; C07C37/08; C07C39/04; C07C45/36; C07C45/53; C07C49/08; C07C49/10; C07C27/00; C07B61/00; C07C37/00; C07C39/00; C07C45/00; C07C49/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C27/00; C07C37/08; C07C39/04; C07C45/53; C07C49/08

- European: C07C39/04; C07C45/36; C07C45/53

Application number: JP20000294583 20000927**Priority number(s):** DE19991046887 19990930**Also published as:**

EP1088807 (A1)

DE19946887 (A1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2001097901**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing phenol, MEK and acetone in an improved yield in terms of wholly usable products by oxidation of a mixture containing cumene and s-butylbenzene and a Hock decomposition of cumene hydroperoxide and s-butylbenzene hydroperoxide produced in the oxidation. **SOLUTION:** In this method for producing phenol, methyl ethyl ketone and acetone by oxidizing a mixture containing s-butylbenzene and cumene with a molecular oxygen-containing gas and subjecting s-butylbenzene peroxide and cumene hydroperoxide to a Hock decomposition, the content of cumene in the mixture containing s-butylbenzene and cumene is 3-15 mass %.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-97901
(P2001-97901A)

(43)公開日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 27/00	3 1 0	C 0 7 C 27/00	3 1 0
37/08		37/08	
39/04		39/04	
45/53		45/53	
49/08		49/08	E
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-294583(P2000-294583)

(22)出願日 平成12年9月27日(2000.9.27)

(31)優先権主張番号 1 9 9 4 6 8 8 7 . 7

(32)優先日 平成11年9月30日(1999.9.30)

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 599108770

フェノールヒュミー フェルヴァルトウン
グスゲゼルシャフト ミット ベシュレン
クテル ハフツングドイツ連邦共和国 グラートベック デヒ
エンシュトラーセ 3

(72)発明者 ヴェルナー ポンベツキー

ドイツ連邦共和国 ドルステン ヘルヴェ
ーク 156 アー

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フェノール、メチルエチルケトン及びアセトンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 クメンー及びs-ブチルベンゼンを含有する混合物の酸化及び酸化の際に生じたクメンー及びs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドのホック分解によりフェノール、MEK及びアセトン、全体で利用可能な生成物に関して改善された収率で製造する方法を提供すること

【解決手段】 フェノール、メチルエチルケトン及びアセトンを製造するにあたり、s-ブチルベンゼン及びクメンを含有する混合物を分子酸素を含有するガスで酸化し、酸化の際に生じたs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシドをホック分解する方法において、s-ブチルベンゼン及びクメンを含有する混合物中のクメン含有量が3～15質量%であることを特徴とするフェノール、メチルエチルケトン及びアセトンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール、メチルエチルケトン及びアセトンを製造するにあたり、*s*-ブチルベンゼン及びクメンを含有する混合物を分子酸素を含有するガスで酸化し、酸化の際に生じた*s*-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシドをホック分解する方法において、*s*-ブチルベンゼン及びクメンを含有する混合物中のクメン含有量が3～15質量%であることを特徴とするフェノール、メチルエチルケトン及びアセトンの製造方法。

【請求項2】 混合物中のクメン含有量が3～10質量%である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 混合物中のクメン含有量が5～10質量%である、請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記の混合物がそれぞれ高い純度の*s*-ブチルベンゼン及びクメンからなる、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 酸化を100～140℃の温度で、1～20bar（絶対）の圧力で行う、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 分子酸素を含有するガスが空気である、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 酸化生成物を分解の前に蒸留により*s*-ブチルベンゼン又はクメン又はその両方の分離により濃縮する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 分離された*s*-ブチルベンゼン又はクメン又はその両方を再び酸化反応に供給する、請求項7記載の方法。

【請求項9】 分解混合物が均一である、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 分解を酸触媒作用により行う、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 酸触媒として硫酸を用いる請求項10記載の方法。

【請求項12】 アセトフェノンを分解生成物混合物から単離する、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、*s*-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシドを含有する混合物のホック分解（Hocksche Spaltung）によりフェノール、メチルエチルケトン（省略形：MEK）及びアセトンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フェノールは広範囲の用途を有する重要な化学原料である。フェノールは溶剤としての使用の他に、特にフェノール樹脂、ビスフェノール-A、 ϵ -カプロラクタム、アジピン酸、アルキルフェノール及び可

塑剤の製造のために使用される。

【0003】フェノールを適当なヒドロペルオキシドのホック分解により製造することは公知である。この場合、ヒドロキシ化合物としてのフェノールの他に併産品（Koppelprodukt）としてカルボニル化合物が生じ、このカルボニル化合物は経済的理由から適当な利用を示さなければならない。

【0004】フェノールは今日では主にクメンヒドロペルオキシドのホック分解により得られ、その際、併産品としてアセトンが生じる。アセトンは同様に多様な使用可能性があり、つまり例えば溶剤として又は特にメチルメタクリレート製造のために使用される。

【0005】フェノール及びアセトンの製造のためのいわゆるこのクメン法の場合、まずクメンを特に空気又は酸素で酸化させクメンヒドロペルオキシドにし、このクメンヒドロペルオキシドは未反応のクメンの分離により通常60～85質量%まで蒸留により濃縮した後、引き続き触媒として有利に硫酸を用いる酸触媒作用のもとでフェノール及びアセトンに分解される。クメン法に関する包括的知識は、例えばWeissermel/Arpe, Industrielle Organische Chemie, 第2版, Verlag Chemie, 1978又はUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 19, p. 302 ff., VCH Verlagsgesellschaft, 1991に記載されている。このクメン法の新規の更なる展開は、特にクメンヒドロペルオキシド分解の分野及び副生成物の生成及びエネルギー消費の減少のための分解生成物の後処理に該当する、例えばEP-0589588 A1、EP-0670296 A1又はWO97/06905参照。

【0006】公開明細書のEP-0548986 A1は、フェノール及び併産品としてメチルエチルケトン（省略してMEK）の製造方法において、*s*-ブチルベンゼンを酸化して*s*-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドにし、この*s*-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドのホック分解によりフェノール及びMEKにする製造方法を教示している。MEKはアセトンと共に工業的に重要なケトンの一つであり、これは特に塗料及び樹脂溶剤として使用される。EP-0548986 A1において出発材料として、主にエチルヒドロペルオキシド、カルボン酸及びフェノール不含の又は主にスチレン性化合物不含の又はメチルベンジルアルコール不含の*s*-ブチルベンゼンを使用することが提案されている。この使用材料にあわせた特別な付加的処理工程を有する適当なプロセスの実施により、特に不所望な副生成物の分離の改善が達成される。それにより、酸化速度に不利な影響を及ぼさずに未反応の*s*-ブチルベンゼンを酸化工程に返送できる。

【0007】公開明細書のEP-0578194 A2も、*s*-ブチルベンゼンからのフェノール及びMEKの製造方法に関している。通常の方法工程である酸化、濃

縮及び分解に引き続き、特別な処理工程、特に蒸留により分離されたMEKフラクションのアルカリ洗浄工程を有する方法が記載されており、それにより高純度のMEKが得られる方法が記載されている。

【0008】米国特許第4532360号明細書からは、s-ブチルベンゼンからフェノール及びMEKの製造のためにも使用できる直接的な1工程の方法が公知である。この場合、s-ブチルベンゼンの酸化は臭化水素又は塩化水素並びに酸化セリウム、トリフェニルボレート、ボロントリホスフェート及び水のグループからの少なくとも1種の添加物の存在で実施され、それによりs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドのフェノール及びMEKへの直接分解が行われる。

【0009】1987年5月26日発行の特許公報JP-62-114922は、s-ブチルベンゼンをクメン又はクメンヒドロペルオキシドの存在で分子酸素含有ガスで酸化することによるフェノール、アセトン及びMEKを同時に製造する方法を記載している。JP-62-114922によると、s-ブチルベンゼンのs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドへの酸化は比較的緩慢で、この酸化はs-ブチルベンゼンに、65～85質量%のクメンヒドロペルオキシドを含有するのクメンヒドロペルオキシド濃縮物5～60質量%、有利に5～30質量%を添加することによるか又はs-ブチルベンゼンに50質量%を上回り、有利に30～70質量%のクメンを添加（その際、質量%の数値はクメンの場合s-ブチルベンゼンの含有量に対する）することにより著しく促進される。さらに、s-ブチルベンゼンの酸化の際に大量に生じる不所望な副生成物のアセトフェノンの形成は減少される。従って、短時間に有用生成物のフェノール、アセトン及びMEKの高い収量が達成される。酸化自体は90℃～145℃の温度で、2～21bar（絶対）の圧力で行われる。JP-62-114922からの方法のもう一つの利点は、酸化速度のs-ブチルベンゼン中のイソブチルベンゼン含有量への依存性が減少することにある。

【0010】本発明のきっかけとなる若干の研究が示しているように、この方法の場合、酸化の間に反応混合物のクメン成分もしくはクメンヒドロペルオキシド成分によって多量のジメチルフェニルカルビノールが生成される。同時に、酸化において生成されたs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドの特定の割合の分解により2-フェニルブタノールが生じる。両方のアルコールはヒドロペルオキシドの酸触媒による分解の際に相応するスチレン化合物の α -メチルスチレン、フェニルブテン-2及びフェニルブテン-1に変換され、その際、この高い濃度のスチレン化合物は著しい残留物の発生が生じる。これはスチレン化合物から生成されるダイマー及び α -メチルスチレンとフェノールもしくはフェニルブテンとフェノールとの（継続）反応で生成されるアルキルフェノールの発生から生じる。このJP-62-114922

による方法は、つまり前記の割合のクメン又はクメンヒドロペルオキシドをs-ブチルベンゼンに添加することにより酸化速度が改善されかつアセトフェノン形成は抑制されるが、それにより他の副生成物が増加し、この副生成物はアセトフェノンとは異なり、どんな場合でも残留物として費用をかけて廃棄しなければならない。ダイマーのスチレン性化合物とは反対に、通常のクメン法の場合にはアセトフェノンを有用生成物として分離し、市販することも通常である、例えばUS-4559110又はRoempp Lexikon Chemie, 10. Auflage, Band 1, 1996（見出し語：アセトフェノン）参照。従って、高いアセトフェノン含有量はダイマーのスチレン性化合物の高い含有量とは異なり必然的な不可避な欠点であるとはいえないが、これら全ての副生成物はフェノール、MEK及びアセトンの収率を低下させ、それによりこれらを原則的にはできる限り少ない範囲内で形成させるのが好ましい。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、クメン-及びs-ブチルベンゼンを含有する混合物の酸化及び酸化の際に生じたクメン-及びs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドのホック分解によりフェノール、MEK及びアセトンを、全体で利用可能な生成物に関して改善された収率で製造する方法を提供することであった。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題は、本発明により請求項1に従って、クメン及びs-ブチルベンゼンを含有する混合物を分子酸素を含むガスを用いて酸化し、酸化の際に生成されたクメンヒドロペルオキシド及びs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドのホック分解することによりフェノール、MEK及びアセトンを製造するにあたり、クメン及びs-ブチルベンゼンを含有する酸化混合物中のクメン含有量が3～15質量%であることを特徴とするフェノール、メチルエチルケトン及びアセトンの製造方法により解決される。有利には、この混合物中のクメン含有量は3～10質量%、特に有利に5～10質量%である。この混合物は有利にクメン及びs-ブチルベンゼンだけからなる。

【0013】意想外に、JP-62-114922と比較して、本発明の場合、s-ブチルベンゼン酸化の際により高い酸化速度を達成するために、クメンをs-ブチルベンゼンへ少量で添加することで十分であることが見出された。同時にわずかなクメン添加により副生成物スペクトルは有利に影響される。すでに述べたように、若干の研究によりクメン-及びs-ブチルベンゼンを含有する混合物の酸化の際に、生成したクメンヒドロペルオキシドの分解によりかなりの量のジメチルフェニルカルビノールが生成し、このジメチルフェニルカルビノール

は残留物発生に対して特に重要である、それというのも引き続き酸触媒によるヒドロペルオキシドの分解において反応して市場価値のない副生成物、例えばダイマーのスチレン化合物及びアルキルフェノールが生じ、それにより純粋な収量の損失を意味し、これらはせいぜい熱的に利用することができるにすぎないためである。本発明により酸化の際の減少されたクメン添加により、従ってわずかなクメンヒドロペルオキシド含有量により、酸化生成物中のカルビノール含有量及びひいては結果として廃棄しなければならない市場価値のない副生成物の発生を減少させる。従って、本発明によるとクメンヒドロペルオキシドを酸化反応混合物へ直接添加することも望ましくない。わずかなクメン含有量の結果、JP-62-114922からの反応結果と比較して反応条件に応じて著しいアセトフェノン形成が生じることが出来る。このことは一般に受け入れられる、それというのもアセトフェノンは、クメン法から当業者に公知の方法で、ホック分解からの生成物流の後処理により単離でき及び有益に市販されるためである。本発明による方法の適用により、フェノール、アセトン及びMEKについての収量が全体で低下するのと同程度の量のアセトフェノンが生成される場合、アセトフェノンが有用物質として有利に単離され、その結果使用可能な生成物に関する収量はいずれにせよ向上する。

【0014】アセトフェノンは、特に塗料及び樹脂用の高沸点溶剤として使用され；これはさらに例えば製剤工業における合成用の出発物質としても利用される。アセトフェノンについての供給源はRoempp-Lexikon Chemie, 10. Auflage, Band 1, 1996によると単に、ベンゼンをアセチルクロリド及びアルミニウムクロリドの加熱並びにクメン法における副生成物としての形成である。

【0015】本発明による方法は、クメン及びs-ブチルベンゼンを含有する混合物の反応の際の製造条件を、依然として高い酸化速度と共になお熱的にだけしか利用できない残留物の発生を減少させるように改善する。

【0016】本発明により酸化において使用した、クメン及びs-ブチルベンゼンを含有する混合物は、貯蔵タンク中に貯蔵できるか又は酸化反応器中へ導入する直前に別々の供給源から混合することにより製造できる。s-ブチルベンゼン又はクメンを含有する物質流を酸化反応器中へ別々に供給し、そこで混合することも可能である。それぞれ高純度のクメン及びs-ブチルベンゼンからなる混合物だけを使用するのが有利である。酸化反応器として一般にクメン法において公知の気泡塔反応器が用いられる。この酸化はクメン法と同様に有利に触媒なしで100℃～140℃の温度で、1～20 bar（絶対）の圧力で分子酸素含有ガスの存在で、一般に酸化生成物中に30重量%までのペルオキシドの総含有量が含まれるまで行われる。分子酸素含有ガスとして有利に空気又は酸素が使用される。酸化生成物の残りの成分はペ

ルオキシドの他に主に未反応のs-ブチルベンゼン及びクメンが含まれる、それというのも有利に高い純度のs-ブチルベンゼン/クメン混合物が使用されるためである。さらに、酸化の際に生成された副生成物が含まれる。これには、前記したように、特にジメチルフェニルカルビノール、アセトフェノン及び2-フェニルブタノールが挙げられる。慣用のクメン法と同様に酸化生成物流は直接又は中間貯蔵器として容器を介して濃縮ユニットへ供給することができ、その濃縮ユニット中で有利に真空中で未反応のs-ブチルベンゼン及び/又はクメンの分離によりs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシドの含有量を65質量%まで及び/又はクメンヒドロペルオキシドの含有量を10質量%まで高める。分離されたs-ブチルベンゼン及び/又はクメンは有利に場合によりさらに浄化した後に酸化工程に返送される。

【0017】濃縮工程からの物質流は、本発明により有利に均一相中で酸触媒を用いて、有利に硫酸を用いて行われる分解工程に供給される。ここでs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシドを反応させて主にフェノール、MEK及びアセトンにする。適当な分解反応器及び反応条件は、EP-0589588A1又はWO97/06905から推知することができる。分解生成物はこれらの特許明細書の方法と同様に、若干の他の副生成物の含有量を減少させるために後温度処理を行うのが有利である。引き続き、有用生成物のフェノール、MEK及びアセトンを単離するために、当業者に周知のクメン法と同様の方法で分解生成物を有利な蒸留による後処理が行われる。この場合、アセトフェノン含有の高沸点フラクションが生じ、このフラクションからアセトフェノンは、例えばUS-4559110による方法により又は高沸点物の熱的クラッキング及び蒸留による後処理により単離することができる。アセトフェノンは残留物を減少させる有用生成物として得ることもできる。

【0018】本発明による方法は、ここで概説した主要な方法工程に限定されず、むしろクメン法から公知の全ての変法は本発明による方法の適性を試験することができる。本発明で重要なのは、この場合、酸化速度を高め、かつ副生成物形成を減少させるために、s-ブチルベンゼン及びクメンを含有する使用混合物を用いた酸化工程を常に3～15質量%のクメン含有量で維持することである。このように使用物質のs-ブチルベンゼン及びクメンに対して95%を上回る有用生成物のフェノール、MEK及びアセトンの分解-収率を達成することができる。

【0019】本発明による方法は、次の実施例により詳説されるが、本発明はこの実施例に制限されない。

【0020】比較例1：s-ブチルベンゼン85質量%及びクメンヒドロペルオキシド15質量%を含有する混合物を酸素でサーモスタット制御可能な気泡塔反応器中

で酸化させた。反応温度は132℃であった。30分後、90分後及び120分後に反応器から試料を取り出し、s-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド（省略形：BHP）及びクメンヒドロペルオキシド（省略形：CHP）並びに副生成物に関する含有量を調査した。この結

果を表1に示した（カルビノールはジメチルフェニルカルビノールを表す）。

【0021】

【表1】

時間 分	BHP 質量%	CHP 質量%	アセト フェノン 質量%	プロピオ フェノン 質量%	カルビノール 質量%	2-フェニル ブタノール 質量%
30	5,15	14,04	0,37	0,01	1,48	0,04
90	14,79	13,32	1,61	0,1	2,74	0,32
120	18,61	13,15	2,37	0,15	3,30	0,61

【0022】比較例2：比較例1と同じ条件下で、s-ブチルベンゼンと、s-ブチルベンゼン含有量に対して

【0023】

50質量%のクメンとからなる混合物を酸化した。試料の取り出しは、150分後及び180分後に行った。こ

【表2】

時間 分	BHP 質量%	CHP 質量%	アセト フェノン 質量%	プロピオ フェノン 質量%	カルビノール 質量%	2-フェニル ブタノール 質量%
150	6,6	10,46	0,95	0,06	0,85	0,16
180	8,96	13,66	1,51	0,09	1,42	0,27

【0024】例3（本発明）：比較例1と同じ条件下で、s-ブチルベンゼン95質量%及びクメン5質量%からなる混合物を酸化した。270分後、300分後及び330分後に、酸化生成物中の比較例1で試験した材

料の含有量を測定した。この結果を表3に示した。

【0025】

【表3】

時間 分	BHP 質量%	CHP 質量%	アセト フェノン 質量%	プロピオ フェノン 質量%	カルビノール 質量%	2-フェニル ブタノール 質量%
270	14,9	1,3	2,06	0,49	0,16	0,49
300	17,4	1,43	2,67	0,17	0,20	0,60
330	19,9	1,58	3,39	0,20	0,26	0,86

【0026】比較例1及び2との比較は本質的に長い酸化時間にもかかわらず酸化におけるカルビノールの含有量は減少し、アセトフェノン生成は適度にだけ比較的多く生じる。従って、本発明による酸化は残留物形成に関して有利に作用する、それというのもアセトフェノンが有用物質として得られるためである。比較例1及び2と比較して、副生成物である2-フェニルブタノール、カルビノール及びプロピオフェノンの概略的割合は比較可

能なBHP含有量の場合に明らかに低い。

【0027】例4（本発明）：比較例1と同様の条件下で、s-ブチルベンゼン90質量%及びクメン10質量%からなる混合物を酸化した。300分後及び330分後に酸化生成物中の比較例1で調査した物質の含有量を測定した。この結果を表4に示した。

【0028】

【表4】

時間 分	BHP 質量%	CHP 質量%	アセト フェノン 質量%	プロピオ フェノン 質量%	カルビノール 質量%	2-フェニル ブタノール 質量%
300	19,3	3,33	3,18	0,18	0,52	0,80
330	22,20	3,67	4,18	0,25	0,68	1,08

【0029】比較例1及び2と比較して、本質的により長い酸化時間にもかかわらず、酸化生成物中のカルビノールの含有量は明らかに低い。アセトフェノンを有用物質として単離する場合、それにより残留物量は持続的に減少する。

【0030】比較例5：例3及び4と同様の条件下で、純粋なs-ブチルベンゼンを酸化した。330分後に表5に示した値が測定された。

【0031】

【表5】

時間 分	BHP 質量%	アセトフェノン 質量%	プロピオフェノン 質量%	2-フェニルブタノール 質量%
330	11,3	1,62	0,11	0,40

【0032】例3及び4と比較して酸化生成物中で約11質量%の明らかに減少したs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド含有量によって本発明による方法の場合に高い酸化速度が明らかに証明された。

【0033】例6（本発明）：s-ブチルベンゼン95%及びクメン5%からなる混合物を、132℃で酸素を用いてサーモスタット制御可能な気泡塔反応器中で酸化した。5.5時間の酸化時間の後に、酸化生成物はGC分析によりCHP1.14質量%、s-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド18.5質量%を含有した。この混合物を引き続き高真空中で濃縮し、その際生じた濃縮

物はGC分析によりCHP3.49質量%及びs-ブチルベンゼンヒドロペルオキシド58.18質量%を含有していた。留出物として生じた炭化水素混合物は、CHPとして計算して過酸化物を1質量%より少なく含有していた。この濃縮物は引き続き50℃で、アセトン中の又はアセトン、MEK、フェノール及び炭化水素からなる試験分解生成物中に溶かした硫酸2000ppmの存在で単相分解（einphasigen Spaltung）で分解した。

【0034】分解収率はGC分析の評価によりアセトンについて95%を上回り、MEKに対して95%を上回りかつフェノールに対して95%を上回った。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C 0 7 C 49/10
// C 0 7 B 61/00

識別記号
3 0 0

F I
C 0 7 C 49/10
C 0 7 B 61/00 3 0 0

テーマコード（参考）

(72)発明者 オットー ゲルリッヒ
ドイツ連邦共和国 グラートベック メス
ターフェルト 3

(72)発明者 ヴェルナー クラインロー
ドイツ連邦共和国 ハルテルン イム ハ
ートカンブ 2